

Технологические особенности плавки и получения термонапряженных слитков из комплексных силицидов

Иванов И.А., Шейнерт В.А., Слуцкий А.Г., Бежок А.П.
Белорусский национальный технический университет

Ранее выполненные исследования показали перспективность технологии получения силицидов с использованием метода совместного металлотермического восстановления соединений, который обеспечивает химическую и структурную однородность полученного слитка, невысокое содержание вредных примесей, достижение требуемых механических, тепло- и электрофизических свойств, необходимых для материала мишени. При этом существенно снижаются материальные и энергетические затраты. Вместе с тем в процессе затвердевания слитка силицида под катод-мишень в нем, как и в любом сплаве, за счет процессов структурообразования в твёрдо-жидком состоянии в интервале кристаллизации, формируются ликвационные дефекты, а также газовая пористость в сочетании с концентрированной усадочной раковинной. Это вызывает формирование неоднородной плотности материала по высоте слитка. Кроме того, такие катоды-мишени имеют невысокую технологическую и эксплуатационную прочность из-за термических напряжений вызывающих микро- и макротрещины, что отрицательно сказывается на качестве наносимых покрытий. [1-2].

Перспективным направлением является изготовление катодов-мишеней из сложнелегированных сплавов для ионно-плазменных испарительных систем с использованием тепловых и деформационных методов воздействия. (получение слитков, дробление и размол, пресование порошков в заготовки, спекание и изготовление катодов-мишеней).

Для покрытий с высокой износостойкостью, прочностью, тепло- и жаростойкостью, коррозионной устойчивостью выбраны композиции из титана, никеля, хрома и их силицидов.

Примером может служить процесс получения литого комплексного силицида, содержащего: 50 % титана, 20 % никеля, 30 % кремния, состав которого выбран на основании анализа диаграмм состояния соответствующих систем. Установлено, что реакции образования силицидов сильно экзотермические, так же у данной композиции положительные теплоты растворения элементов друг в друге.

Экспериментальные работы, проведенные на высокоскоростной плавильной установке, позволили получить полностью жидкофазный гомогенный сплав, из которого при охлаждении выделялись вначале кристаллы Ti_5Si_3 , а затем закристаллизовалась матрица в виде эвтектики из твёрдого раствора кремния в никеле и низшего силицида никеля [2]. Конечная структура такого сплава состоит из матрицы сравнительно мягких никелевых фаз с вкраплениями твёрдого силицида титана. Из описанного процесса вытекает, что температурный режим плавки, порядок и темп ввода компонентов имеет большое, часто решающее значение для проведения синтеза тугоплавкого силицида.

Известно, что титан интенсивно окисляется при нагреве, начиная с температуры 750 К, а в расплавленном состоянии активно растворяет кислород [3]. Расплавленный титан активно взаимодействует с большинством известных огнеупоров, за исключением графита высокой плотности, поэтому выгоднее плавку титана проводить в вакуумной печи.

Никель допускает плавку в любых атмосферах, в том числе воздушной, хотя довольно интенсивно растворяет в себе кислород. Эта проблема легко решается глубоким раскислением расплава любым способом. С большинством огнеупоров никель не взаимодействует или взаимодействует слабо, однако науглероживается в контакте с графитсодержащими материалами до предела растворимости углерода. Начинать синтез с получения исходного никелевого расплава технологически просто, однако при малом содержании в заданном составе сплава и высокой плотности он будет занимать малую часть объёма реакционной зоны и иметь небольшое теплосодержание, что не позволит достичь высокой температуры реагирующих компонентов при синтезе [3-4].

Кремний в это смысле более выгоден как основа исходного расплава. Его взаимодействие с газами минимально, с кислородом жидкий кремний взаимодействует с образованием летучих субоксидов, которые таким образом не загрязняют расплав и его поверхность [4].

По отношению к примесям он является, как правило раскислителем, что тоже в течение некоторого времени обеспечивает расплаву относительную чистоту. Кремний не растворяет в себе углерод, и, хотя реакционно взаимодействует с ним при плавке в графитосодержащих огнеупорах с образованием карбида, реакция быстро затухает и стенки тигля покрываются изолирующим слоем карбида кремния, благодаря которому возможны длительные выдержки расплава. Кремний допускает высокие технологические перегревы без риска испортить расплав, который при этом приобретает значительное теплосодержание, позволяющее проводить синтез силицидов с подъёмом до очень высоких температур с образованием гомогенного расплава.

На основании вышеизложенного применительно к комплексному силициду титан-никель-кремний предложена следующая схема синтеза : реактор-графитовый тигель, газовая атмосфера-нейтральная (аргон), первая стадия-получение расплава кремния и его перегрев до 1900 К, вторая стадия – подогрев высечки никеля и титана толщиной 0,003-0,005 м до 700 К, третья стадия – последовательный непрерывный ввод никеля затем титана в исходный расплав кремния одновременно с максимальным подводом энергии индуктором до достижения температуры 2500 К (оптическая пирометрия), четвёртая стадия – по достижении температурного максимума перемешивание полученного расплава при выпуске и охлаждение с кристаллизацией.

Конечной целью данного литейного процесса является получение слитка комплексного силицида с плотной и однородной структурой, который легко поддается процессу дробления и измельчения с целью последующей обработки деформационными методами.

В качестве плавильного агрегата использовали инвертор с выходной мощностью 30 кВт и частой генерации в диапазоне 8-50 кГц, позволяющий развивать удельную тепловую мощность в садке до 250 Дж·с/см³. Это обеспечивает скоростное расплавление исходных материалов, что крайне необходимо для синтеза силицидов.

Для обеспечения вложения в садку столь высокой мощности использован электродный графит, из которого был изготовлен плавильный тигель с огнеупорной теплоизоляцией на основе карбида кремния, способной работать при температурах до 2500 К минимально необходимое время. Толщину огнеупорной теплоизоляции выбрали из расчёта падения температуры по сечению до 1300-1500 К на внешней поверхности. Для дальнейшего сокращения теплового потока потерь в наружном слое плавильного реактора использовали эффективную высокотемпературную диэлектрическую теплоизоляцию в виде мулитовой ваты с предельной рабочей температурой 1500 К. Такая теплоизоляция обеспечила минимум тепловых потерь [4].

Серьезной проблемой является процесс разлива жидкого силицида из плавильного тигля в литейную форму. Эту операцию необходимо проводить в кратчайшее время, учитывая высокую скорость снижения температуры с уровня 2500 К. Оптимальная форма слитка для дальнейшей обработки деформационными методами, в частности операциями дробления, это как можно более тонкая протяжённая пластина, к тому же отвечающая принципу скоростной кристаллизации для обеспечения изоморфной макро- и мелкозернистой микроструктуры. Такие требования вытекают из необходимости последующего дробления слитка до мелких фракций частиц (менее 10⁻⁴ м) при минимизации выкрошивания отдельных фаз и облегчения процесса измельчения за счёт высоких внутренних напряжений в слитке при быстрой кристаллизации. Высокую скорость теплосъёма от расплава может обеспечить металлическая форма, технология которой разработана достаточно хорошо и не вызывает затруднения. Затруднения вызывает заполнение такой формы высокотемпературным расплавом. Для практической реализации был использован способ с использованием смыкающегося кокиля. При температурах разлива силицидных сплавов, не смотря на их пониженную теплопроводность развивается огромный температурный перепад между поверхностью расплава и стенкой формы, что может привести к горячей диффузионной сварке в зоне контакта или подплавлению пограничного

слоя, поэтому применение теплоизолирующих покрытий рабочих поверхностей кокиля желательно. В результате, благодаря комплексу приведенных мероприятий слиток распался на части уже при извлечении из формы и, в последующем, сравнительно легко размалывался в мельницах.

Литература

1. Иванов И.А., Слуцкий А.Г., Шейнерт В.А. Технологические принципы изготовления катодов-мишеней из комплексных силицидов для вакуумных ионно-плазменных источников Международная научная и научно-техническая конференция «Ресурсо- и энергосберегающие инновационные технологии в литейном производстве» 23-24 марта, 2022, Ташкент, – с. 18-20.
2. Иванов И.А., Слуцкий А.Г., Шейнерт В.А., Иванов А.И., Белый А.Н. Изготовление катодов-мишеней из композиционных силицидов для нанесения защитных покрытий с применением литейно-деформационной технологии журнал «Литье и металлургия» 2021г., № 2 – с. 68-75.
3. Иванов И.А., Слуцкий А.Г., Шейнерт В.А., Белый А.Н., Бежок А.П., Костюченко Ю.А., Ковалевич Э.В. Совершенствование процесса получения катодов-мишеней из комплексных силицидов для вакуумных ионно-плазменных источников сб. МЕТ. №41 2020 г. часть 2 – с. 1-15.
4. Способ изготовления композиционных катодов: Евразийский патент № 0336799 / Иванов, И.А. Шейнерт В.А., Слуцкий А.Г., Хлебцевич В.А. – Оpubл. 22.12.2020.